

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 3月15日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-072598

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-072598

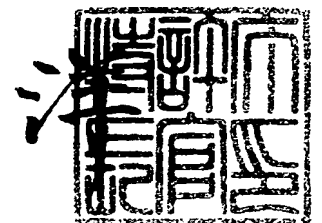
出 願 人  
Applicant(s): 富士電機デバイステクノロジー株式会社

BEST AVAILABLE COPY

2005年 6月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P01381  
【提出日】 平成16年 3月15日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G11B 5/64  
G11B 5/84

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内  
【氏名】 渡辺 貞幸

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都品川区大崎一丁目11番2号 富士電機デバイステクノロジー株式会社内  
【氏名】 酒井 泰志

【特許出願人】  
【識別番号】 000005234  
【氏名又は名称】 富士電機ホールディングス株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088339  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 篠部 正治

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 013099  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9715182

## 【請求項 1】

非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層及び潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、

前記下地層は、Ru、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも一つの元素からなり、

前記磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つを含有し、

前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であることを特徴とする垂直磁気記録媒体。

## 【請求項 2】

前記磁気記録層は、六方最密充填の結晶構造であって強磁性を有するCo、Pt、CrおよびBからなる結晶粒を、前記酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つからなる非磁性の結晶粒界が取り巻く構造であること特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

## 【請求項 3】

前記酸化物または窒化物が、Cr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、YまたはCeのうちの少なくとも一つの元素の酸化物または窒化物であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体。

## 【請求項 4】

前記下地層の直下にシード層をさらに設けることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体。

## 【請求項 5】

前記非磁性基体と前記下地層の間に軟磁性裏打ち層をさらに設けることを特徴とした請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体。

## 【請求項 6】

非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層及び潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、

前記下地層をRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも一つの元素からなるターゲットを用いたスパッタリング法により形成し、

前記磁気記録層を、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つを含有し、組成比が、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であるターゲットを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする垂直磁気記録媒体の製造方法。

## 【請求項 7】

非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層及び潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、

前記下地層はRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも一つの元素からなり、

前記磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つを含有し、

前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であることを特徴とする垂直磁気記録媒体を有する磁気記録装置。

【発明の名称】 垂直磁気記録媒体、その製造方法、および磁気記録装置

【技術分野】

【0001】

本発明は各種磁気記録装置に搭載される垂直磁気記録媒体、その製造方法、およびこの垂直磁気記録媒体を用いた磁気記録装置に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気記録の高密度化を実現する技術として、従来の長手磁気記録方式に代えて、記録磁化が媒体面内方向に対して垂直な垂直磁気記録方式が注目されつつある。垂直磁気記録媒体は主に、硬質磁性材料の磁気記録層と、磁気記録層を目的の方向に配向させるための下地層、磁気記録層の表面を保護する保護層、そしてこの記録層への記録に用いられる磁気ヘッドが発生する磁束を集中させる役割を担う軟磁性材料の裏打ち層から構成される。軟磁性裏打ち層は、ある方が媒体の性能は高くなるが、無くても記録は可能なため、除いた構成となる場合もある。このような軟磁性裏打ち層が無いものを単層垂直磁気記録媒体（略して単層垂直媒体）、あるものを二層垂直磁気記録媒体（略して二層垂直媒体）と呼ぶ。垂直磁気記録媒体（略して垂直媒体）においても、長手磁気記録媒体と同様、高記録密度化の為に、低ノイズ化と高熱安定性を両立することが必要である。

【0003】

低ノイズ化は、磁性粒子を微細化すること、或いは磁性粒子間の磁気的な相互作用を小さくすることで実現される。磁性粒子サイズの影響を含み、かつその粒間相互作用の大きさを表す指標の一つとして、磁気クラスターサイズと呼ばれるものがある。磁気クラスターは複数の磁性粒子からなり、粒間相互作用が小さいほど磁気クラスターサイズが小さく、低ノイズ化のためには磁気クラスターサイズを低減しなければならない。ただし、磁気クラスターサイズを小さくすることは、その体積を小さくすることを意味し、いわゆる熱揺らぎの問題が生じる。すなわち、書き込んだ信号の劣化が起り、データが消失する。これを克服するためには、磁気記録層の垂直磁気異方性定数  $K_u$  を大きくしなければならない。

従来の長手磁気記録媒体では、これまでにさまざまな磁気記録層の組成、構造及び非磁性下地層の材料等が提案されてきた。実用化されている磁気記録層は、Co、Crを有する合金（以下CoCr合金と略す）を用い、結晶粒界にCrを偏析させることにより、孤立した磁性粒子を得ている。CoCr合金を用いた例としては、例えば特許文献1が挙げられ、磁気記録層にCoCrPt-Xを用い、Crの濃度を12～26原子%とし、かつ粒界のCr濃度の比率を粒内の1.4倍以上と高めることにより偏析構造を形成している。その他、CoCrPtBOが用いられる例もある（例えば特許文献2参照。）。

【0004】

その他の磁気記録層材料としては、グラニュー磁気記録層と呼ばれる、粒界相として例えば酸化物や窒化物などの非磁性非金属の物質を用いた磁気記録層が提案されている（例えば特許文献3、4参照。）。

グラニュー磁気記録層材料で偏析構造を実現するために、250～500℃で0.1～10時間の熱処理を行う例がある（例えば、特許文献5、6参照。）。最近では、CoCrPt-SiO<sub>2</sub>磁気記録層を用いたグラニュー媒体が提案されており、熱処理を行わなくとも、偏析構造の形成を実現している（例えば、非特許文献1参照）。また、非特許文献1では、グラニュー媒体は、従来のCoCr合金材料を磁気記録層とする媒体と比較して媒体ノイズが低減できることや、熱安定性の指標である  $K_u$  が大きい確認されており、将来有望な材料として期待されている。

【特許文献1】 特開2002-358615号公報

【特許文献2】 特開平3-58316号公報

【特許文献3】 米国特許第5679473号明細書

【特許文献4】 特開2001-101651号公報

【非特許文献1】オйкаワ (T. Oikawa) 他、「CoPtCr-SiO<sub>2</sub>垂直記録媒体の微細構造と磁気特性 (Microstructure and Magnetic Properties of CoPtCr-SiO<sub>2</sub> Perpendicular Recording Media)」、アイイーイーイー トランザクションズ オン マグネティックス (IEEE Transactions on Magnetics)、(米国)、2002年9月、第38巻、第5号、p. 1976-1978

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0005】

発明者は、長時間・高温の加熱工程を必要とせず生産性に優れるため、垂直媒体の磁気記録層としてグラニューラー磁気記録層材料を研究し、特にCoPtCr-M (Mは酸化物、窒化物または酸化物と窒化物) グラニューラー垂直媒体の検討を行ってきた。グラニューラー垂直媒体においては、熱安定性確保の観点から、強磁性結晶粒となるCoPtCrの結晶性や配向性を高めること、低ノイズ化の観点からは、非磁性粒界層となる酸化物または窒化物による分離構造、すなわち偏析構造を形成することが重要である。

従来のグラニューラー構造を用いないCoCr合金では、粒界層においてCr濃度を高めて非磁性化させるために、20原子%前後の比較的高い濃度のCrが必要であった。一方、非磁性粒界層を酸化物または窒化物とするグラニューラー媒体においては、必ずしもCrを要しないと考えられる。ところが、発明者はCoPtCr-M系材料において、Crの役割に着目して検討を重ねた結果、Crの含有率を増すと、強磁性結晶粒間の磁気的な粒間相互作用が低減し、媒体ノイズを低減する効果があることが明らかとなった。ただしその反面、Kuが低下して熱安定性が劣化する結果、信号劣化が大きくなる傾向にあることも明らかとなった。Kuの低下を避けるためにCr量を低く抑える場合、分離構造を確保するために単純に非磁性粒界層の割合を増加させても、粒界層の領域が広がりすぎてしまう。この結果、結晶粒径が例えば約4nm以下にまで微細化し、本来強磁性となるべき結晶粒の中で常磁性化した粒子の割合が増加し、熱揺らぎの問題(熱安定性の劣化)が生じるという結果になる。従って、適度なCr量を含有した上で、Kuの低下を抑制し、かつ強磁性結晶粒間の磁気的な粒間相互作用を低減することが必要である。

##### 【0006】

発明者は鋭意検討した結果、Cr量が増加した時にKuが低下する要因としては、Cr量を増加することにより強磁性結晶粒の結晶性及び配向性が劣化するためであり、特に、磁気記録層の初期成長領域(下地層がある場合には、下地層と磁気記録層の界面部分、約2nm)における劣化が大きく、これがその上に続く結晶成長を阻害するためであることが明らかとなった。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0007】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、グラニューラー磁気記録層の初期成長領域の結晶性及び配向性を改善し、低ノイズと熱安定性の両立を果たし、媒体性能の向上、すなわち高記録密度化を実現することにある。

本発明は、非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層及び潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、前記下地層をRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも一つの元素から構成し、前記磁気記録層を、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つを含有して構成し、前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下とすることを特徴とする。

##### 【0008】

また、前記磁気記録層は、六方最密充填の結晶構造であって強磁性を有するCo、Pt

、 $\text{Cr}$  および  $\text{B}$  がつる和組成で、前記酸化物または窒化物の少なくとも一つを含む、かつ、 $\text{Cr}$  および  $\text{B}$  の総和に対して  $\text{Cr}$  が 2 原子%以上、12 原子%以下であり、 $\text{B}$  が 0.5 原子%以上、5 原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の 4 モル%以上、12 モル%以下であるターゲットを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする。

また、前記酸化物または窒化物が、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Y}$  または  $\text{Ce}$  のうちの少なくとも一つの元素の酸化物または窒化物であることが好ましい。

また、前記下地層の直下にシード層をさらに設けることが好ましい。

また、前記非磁性基体と前記下地層の間に軟磁性裏打ち層をさらに設けることが好ましい。

本発明は、垂直磁気記録媒体の製造方法であって、非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層及び潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、前記下地層を  $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$  または  $\text{Pt}$  のうちから選ばれた少なくとも一つの元素からなるターゲットを用いたスパッタリング法により形成し、前記磁気記録層を、少なくとも  $\text{Co}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cr}$  および  $\text{B}$  を含有し、かつ酸化物または窒化物の少なくとも一つを含有し、組成比が、 $\text{Co}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cr}$  および  $\text{B}$  の総和に対して  $\text{Cr}$  が 2 原子%以上、12 原子%以下であり、 $\text{B}$  が 0.5 原子%以上、5 原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の 4 モル%以上、12 モル%以下であるターゲットを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする。

#### 【0009】

本発明は、磁気記録装置であって、非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層及び潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、前記下地層は  $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$  または  $\text{Pt}$  のうちから選ばれた少なくとも一つの元素からなり、前記磁気記録層は、少なくとも  $\text{Co}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cr}$  および  $\text{B}$  を含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つを含有し、前記磁気記録層の組成比は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cr}$  および  $\text{B}$  の総和に対して  $\text{Cr}$  が 2 原子%以上、12 原子%以下であり、 $\text{B}$  が 0.5 原子%以上、5 原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の 4 モル%以上、12 モル%以下であることを特徴とする垂直磁気記録媒体を有する。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

以上のように、下地層を  $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$  或いはこれらの中から選ばれた少なくとも一つの元素からなる合金材料にて構成し、その直上に形成される  $\text{CoPtCrB-M}$  系磁気記録層 ( $\text{M}$  は酸化物、窒化物または酸化物と窒化物) に含有される  $\text{Cr}$ 、 $\text{B}$ 、酸化物、窒化物の量を適切に設定することにより、高い  $\text{Ku}$  と低ノイズを両立することが可能となる。

12 原子%以下の  $\text{Cr}$  濃度において、 $\text{B}$  が 5 原子%以下の添加量であり、下地層が前記材料の場合は、 $\text{B}$  が下地層の結晶粒上に優先的に配置し、強磁性結晶粒の核形成サイトになる。この結果、磁気記録層の成長初期から、良好な結晶性を実現する。添加量が上記範囲を超える場合は、 $\text{B}$  が  $\text{M}$  に含まれる酸素或いは窒素により酸化或いは窒化され、その役割を果たさず、逆に結晶性を劣化させる結果となる。このような  $\text{B}$  の効果により、 $\text{Cr}$  は 12 原子%以下で十分なノイズ低減効果があり、かつ  $\text{Ku}$  が低下することがない。このように、比較的低い  $\text{Cr}$  濃度でノイズ低減効果をもたらすのは、 $\text{B}$  が核形成サイトになり、 $\text{Co}$  結晶粒成長の起点になる結果、従来は粒内に存在していた  $\text{Cr}$  の一部が粒界へ偏析するためである。すなわち、磁気記録層の初期成長領域での偏析構造が改善され、磁気クラスターサイズが低減するとともに磁気的な相互作用が低減する。このようにして、グラニュー磁気記録層の低ノイズ、高い熱安定性を実現することが可能となるものである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明の垂直磁気記録媒体の第 1 の構成例を説明するための図で、2 層垂直媒体の構成を有している。垂直磁気記録媒体は、非磁性基体 1 上に、軟磁性裏打ち層 2、シード層 3、下地層 4、磁気記録層 5、及び、保護層 6 が順次積層され、更に、保護層 6 の

上には潤滑剤層 17 が形成されて構成されている。

また、図 2 は、本発明の垂直磁気記録媒体の第 2 の構成例を説明するための図で、単層垂直媒体の構成を有している。垂直磁気記録媒体は、非磁性基体 11 上に、複数層で構成されたシード層 13、下地層 14、磁気記録層 15、及び、保護層 16 が順次積層され、更に、保護層 16 の上には潤滑剤層 17 が形成されて構成されている。シード層 13 は第 1 のシード層 131、第 2 のシード層 132 から構成される。本発明の垂直磁気記録媒体において、非磁性基体（非磁性基板）1、11 としては、通常の磁気記録媒体用に用いられる NiP メッキを施した Al 合金や強化ガラス、或いは結晶化ガラス等を用いることができる。また、基板加熱温度を 100℃ 以内に抑える場合は、ポリカーボネイト、ポリオレフィン等の樹脂からなるプラスチック基板を用いることもできる。

#### 【0012】

軟磁性裏打ち層 2 は、磁気記録に用いる磁気ヘッドからの磁束を制御して記録・再生特性を向上するために形成することが好ましい層で、軟磁性裏打ち層を省略することも可能である。軟磁性裏打ち層としては、結晶性の NiFe 合金、センダスト (FeSiAl) 合金、CoFe 合金等、微結晶性の FeTaC、CoFeNi、CoNiP 等を用いることができるが、非晶質の Co 合金、例えば CoNbZr、CoTaZr などを用いることでより良好な電磁変換特性を得ることができる。なお、軟磁性裏打ち層 2 の膜厚の最適値は、磁気記録に用いる磁気ヘッドの構造や特性によって変化するが、他の層と連続成膜で形成する場合などは、生産性との兼ね合いから 10nm 以上 500nm 以下であることが望ましい。他の層の成膜前に、めっき法などによって、あらかじめ非磁性基体に成膜する場合、数  $\mu\text{m}$  と厚くすることも可能である。

#### 【0013】

シード層 3、13 は、下地層 4、14 の配向性を向上するために、下地層直下に形成することが好ましい層で、シード層は省略することも可能である。シード層は非磁性材料、軟磁性材料を用いることができる。

シード層 3、13 の下層に軟磁性層裏打ち層を形成する場合は、軟磁性層裏打ち層の一部としての働きを担うことが可能な軟磁性材料がより好ましく用いられる。

軟磁性特性を示すシード層 3、13 の材料としては、NiFe、NiFeNb、NiFeB、NiFeCr などの Ni 基合金や、Co 或いは、CoB、CoSi、CoNi、CoFe 等の Co 基合金とすることができる。いずれの材料も、下地層 4 と同様、面心立方格子 (fcc) 或いは六方最密充填 (hcp) の結晶構造をとることが好ましい。

非磁性を示すシード層 3、13 の材料としては、NiP、NiFeCr 等の Ni 基合金や、CoCr 等の Co 基合金とすることができる。いずれの材料も、下地層 4 と同様、面心立方格子 (fcc) 或いは六方最密充填 (hcp) の結晶構造をとることが好ましい。

#### 【0014】

また、結晶格子整合性確保と結晶粒径制御などを機能分離する意味で、上記の軟磁性、非磁性材料のいずれかを積層して複数の層とし、例えば、第 1 のシード層 131、第 2 のシード層 132 のように構成することも可能である。

第 1 のシード層 131 を構成する場合は、第 2 のシード層 132 を良好に形成するための材料を適宜選択可能であり、上述の材料に加えて、Ta、Ti、Cr、W、V あるいはこれらの合金材料を用いることができる。これらは結晶構造であってよく、あるいは非晶質の構造とすることができる。

下地層 4、14 は前述のように、磁気記録層 5、15 の結晶配向性、結晶粒径および粒界偏析を好適に制御するために磁気記録層の直下に形成する非磁性の層であり、Ru、Rh、Os、Ir または Pt のうちから選ばれる一つの元素、あるいは Ru、Rh、Os、Ir、Pt のうちから選ばれる二つ以上の元素からなる合金を用いる。これらの材料を用いた場合、磁気記録層に含まれる B が優先的に下地層の結晶粒上に配置し、磁気記録層の強磁性結晶粒の核形成サイトとなる。下地層の結晶構造としては、直上の磁気記録層の主成分であり六方最密充填 (hcp) 構造をとる Co のエピタキシャル成長を促進するため、格子整合性を考慮して、hcp 構造若しくは、面心立方格子 (fcc) 構造であること

が好ましい。下地層の膜厚は付に限定されるものではないが、前記特長が機能の向上や生産性の観点からは、磁気記録層の結晶構造制御のために必要とされる最小限の膜厚とすることが好ましく、下地層自体の結晶成長が充分得られる3 nm以上が好ましい。

#### 【0015】

磁気記録層5、15は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、さらに酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つを含有して構成される。

好ましくは、磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを有する強磁性結晶粒と、これを取り巻く非磁性結晶粒界から構成される。非磁性結晶粒界は酸化物または窒化物のうちの少なくとも一つ、および強磁性結晶粒を構成する元素の一部で強磁性結晶粒から偏析した元素から構成される。

酸化物及び窒化物は磁性粒子であるCoと固溶せず、分離構造を形成し易い。すなわち、Co粒子同士が物理的に分離するため、粒間相互作用を小さくできる。なお、垂直媒体においては、従来の酸化物や窒化物を添加しないCoCr合金ではCrの偏析が起こり難く、Co粒子が分離した偏析構造を形成することが困難である。

#### 【0016】

磁性粒子がCoのみでは異方性が小さく、熱安定性が不十分であるために、Ptを添加することにより垂直磁気異方性を高める。

粒間相互作用を低減するには、前述の通り酸化物或いは窒化物により、磁性粒子を物理的に分離することが有効である。しかし、単に粒界幅を広げた場合は単位面積あたりの磁性粒子数が低下する、すなわち1ピットに含まれる磁性粒子数が低下するため、これも熱安定性上好ましくない。従って、酸化物や窒化物で形成される粒界の幅が狭くとも、粒間相互作用を低減するために、粒間相互作用を低減させる効果のあるCrを添加する。

しかしながら、Crの添加は、その量を増加させるとKuが低下し、熱安定性は低下する。従って、Cr添加量増加によるKuの低下を抑制するために、Bを添加する。以上のようにして、低ノイズと熱安定性を両立することができる。

#### 【0017】

磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下とする。酸化物および窒化物の総和は磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下とする。

組成比を上記の範囲とすることで、高いKuと低ノイズを両立することが可能となる。Bの添加量が上記範囲であれば、下地層の結晶粒上に優先的に配置し、強磁性結晶粒の核形成サイトになる。その結果、磁気記録層の成長初期から、良好な結晶性を実現する。Bの添加量が5%より大きい場合、Bは、酸化物または窒化物に由来する磁気記録層内で化合物とならずに微量に存在する酸素或いは窒素により酸化或いは窒化され、その役割を果たさず、逆に結晶性を劣化させる結果となる。

Crを2原子%以上添加することにより、磁気クラスターサイズが低下してノイズ低減効果をもたらす。一方で、Cr添加量が12原子%を超えると、Kuが低下して熱的安定性が劣化する。Bの効果により、Crは12原子%以下の比較的低い濃度範囲でノイズ低減効果を示し、かつKuが低下することはない。このように、従来よりも低いCr濃度でノイズ低減効果をもたらすのは、Bが核形成サイトになり、Co結晶粒成長の起点になる結果、Bを添加しない場合には強磁性結晶粒内に存在していたCrの一部が結晶粒界へ偏析するためである。すなわち、磁気記録層の初期成長領域での偏析構造が改善され、磁気的な相互作用が低減する。

#### 【0018】

Ptは、垂直磁気異方性を高めるために添加される。Pt量を高めるほどKuは大きくなるが、多すぎる場合はPtの結晶配向であるfcc構造が支配的になるため、逆にKuは低下する。従って、Ptの添加量は40原子%以下が好ましい。

強磁性結晶粒を構成する材料としては、この他に、本発明の趣旨を逸脱しない範囲でNi、Ta等の元素を適宜添加することが可能である。また、非磁性結晶粒界を構成する元素または酸化物、窒化物が微量に混在する場合を排除するものではない。



酸化物、窒化物は隅隅により非磁性和明性介質形成を促進する効果に添加されるもので、Cr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、YまたはCeのうちの少なくとも一つの元素の酸化物或いは窒化物が好ましい。磁気記録層のノイズ、熱安定性を両立するためには、添加量は磁気記録層に対して4モル%以上、12モル%以下とすることが必要である。添加量が4モル%未満の場合は強磁性結晶粒の分離が不十分となるため、Hcが低下し、ノイズが増加する。一方、12モル%を超える場合は、結晶粒径が例えば約4nm以下にまで微細化する結果、本来強磁性となるべき結晶粒のうちで常磁性化した粒子の割合が増加して、Hcが低下し、熱揺らぎの問題が生じる。

#### 【0019】

磁気記録層はCo、Pt、CrおよびBからなるhcp構造の強磁性結晶粒を酸化物または窒化物から構成される非磁性結晶粒界が取り巻く構造とすることが好適である。このように構成することで、強磁性結晶粒相互間の磁氣的相互作用を低減してノイズが一層低減する。

保護層6、16は、従来より使用されている保護膜を用いることができ、例えば、カーボン主体とする保護膜を用いることができる。また、潤滑剤層7、17も、従来より使用されている材料を用いることができ、例えば、パーフルオロポリエーテル系の液体潤滑剤を用いることができる。なお、保護層の膜厚等の条件や、潤滑剤層の膜厚等の条件は、通常の磁気記録媒体で用いられる諸条件をそのまま用いることができる。

#### 【0020】

以下に本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法の実施例について説明する。なお、これらの実施例は、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法を好適に説明するための代表例に過ぎず、これらに限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0021】

本実施例では、図2の構成の単層垂直媒体にてCr、B添加量を変化して作製した例について説明する。非磁性基体11として表面が平滑な化学強化ガラス基板（例えばHOYA社製N-5ガラス基板）を用い、これを洗浄後スパッタリング装置内に導入し、Taターゲットを用いてArガス圧5mTorr下で非晶質のTaからなる第1のシード層131を膜厚10nmで形成した後、非磁性のNi基合金であるNi<sub>65</sub>Fe<sub>20</sub>Cr<sub>15</sub>ターゲット（下付の数字は原子%で表した組成比を示す。以下同様である。）を用い、Arガス圧20mTorr下で非磁性NiFeCrからなる第2のシード層132を膜厚15nmで成膜した。さらにIrターゲットを用い、Arガス圧30mTorr下でIr下地層14を膜厚15nmで成膜した。その後、93モル%（Co<sub>85-x-y</sub>Pt<sub>15</sub>Cr<sub>x</sub>B<sub>y</sub>）-7モル%（SiN）ターゲットを用いてCoPtCrB-SiN磁気記録層15をArガス圧30mTorrで膜厚12nmにて成膜した。この際、x=2~14、y=0~7の範囲でCr、B添加量を変化させたものについてそれぞれ作製した。比較のために、B添加しない例についても作製している。最後にカーボンターゲットを用いてカーボンからなる保護層4nmを成膜後、真空装置から取り出した。その後、パーフルオロポリエーテルからなる液体潤滑材層2nmをディップ法により形成し、単層垂直媒体とした。

#### 【0022】

磁気記録層の成膜にはRFスパッタリングを用い、それ以外の各層は全てDCマグネトロンスパッタリング法により行った。また、基板の加熱処理は行っていない。

#### 【実施例2】

#### 【0023】

本実施例では、図1の構成の二層垂直媒体にてCr、B添加量を変化して作製した例について説明する。

軟磁性裏打ち層2として、Co<sub>91</sub>Ta<sub>4</sub>Zr<sub>5</sub>ターゲットを用い、Arガス圧5mTorr下で非晶質のCoTaZr軟磁性裏打ち層を膜厚150nmにて形成し、シード層3を単層として、Taからなる第1のシード層を形成しなかったこと以外は、全て実施例

1と同様にして、二層垂直媒体を作製した。

### 【実施例3】

#### 【0024】

本実施例では、図2の構成の単層垂直媒体にてSiN添加量を変化して作製した例について説明する。

磁気記録層としてCoPtCrB-SiN磁気記録層を形成する際、 $(100-z)$ モル% $(\text{Co}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Cr}_7\text{B}_3)$ - $z$ モル% $(\text{SiN})$ ターゲットを用いて $z=2\sim 14$ の範囲でSiN添加量を変化させたものについてそれぞれ作製すること以外は、全て実施1と同様にして、単層垂直媒体を作製した。

### 【実施例4】

#### 【0025】

本実施例では、図1の構成の二層垂直媒体にてSiN添加量を変化して作製した例について説明する。

磁気記録層としてCoPtCrB-SiN磁気記録層を形成する際、 $(100-z)$ モル% $(\text{Co}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Cr}_7\text{B}_3)$ - $z$ モル% $(\text{SiN})$ ターゲットを用いて $z=2\sim 14$ の範囲でSiN添加量を変化させたものについてそれぞれ作製すること以外は、全て実施2と同様にして、二層垂直媒体を作製した。

(下地層、Cr、B添加量の作用、効果)

実施例1、2の磁気記録媒体評価結果について述べる。実施例1の単層垂直媒体に関しては、磁気トルクメーターを用いて垂直磁気異方性定数 $K_u$ を求め、AC消磁後の媒体表面を磁気力顕微鏡(MFM)観察して得た画像より、磁気クラスターサイズを求めた。実施例2の二層垂直媒体に関しては、単磁極/GMRヘッドを用いてスピンスランドテスターにて電磁変換特性を評価した。なお、単層垂直媒体のTaからなる第1のシード層、二層垂直媒体のCoTaZr軟磁性裏打ち層は共に非晶質の結晶構造をとるため、上層のNiFeCrシード層(または第2のシード層)、それに続くIr下地層、CoPtCrB-SiN磁気記録層の結晶配向や微細構造には影響を与えず、単層垂直媒体と二層垂直媒体のCoPtCrB-SiN磁気記録層の特性は一致していると考えてよい。

#### 【0026】

第3図に、B濃度が0、0.5、3、5、7原子%それぞれにおける、 $K_u$ のCr濃度依存性を示す。本発明に対する比較例にあたる、Bを添加しない $B=0$ 原子%の場合、Cr濃度の増加に伴い、単調に $K_u$ が低下する。一方、 $B=0.5、3、5$ 原子%の場合、Cr濃度が12原子%以下の範囲では、Cr濃度の大きさによらず $K_u=5.0\times 10^6 \text{ erg/cc}$ 以上という大きな値を示すが、Cr=12原子%より大きくなると $K_u$ が低下し始める。このように、B添加により下地層表面に核形成サイトが形成され、強磁性結晶粒の結晶性が改善される結果、 $K_u$ は向上し、Cr濃度が12原子%以下の範囲では、Cr濃度に依存せず、その大きな $K_u$ を維持していることがわかる。ここで、 $B=7$ 原子%の場合、 $B=0$ 原子%の場合に比べ $K_u$ が小さく、かつCr濃度に対する減少割合も大きい。これは、B添加量が大きすぎるために、SiN非磁性粒界成分に含まれる窒素によって窒化されるBが出現し始め、逆に強磁性結晶粒の配向を妨げる結果となることがわかる。

#### 【0027】

第4図に、B濃度が0、0.5、3、5、7原子%それぞれにおける、磁気クラスターサイズのCr濃度依存性を示す。本発明に対する比較例にあたる、Bを添加しない $B=0$ 原子%の場合、Cr濃度の増加に伴い、単調に磁気クラスターサイズは低減するが、Cr濃度が少ない例えばCr=2原子%で磁気クラスターサイズは86nmと非常に大きい。 $B=0.5、3、5$ 原子%の場合、Cr濃度増加により磁気クラスターサイズは低減する。この傾向は $B=0$ 原子%の場合と同様であるが、Cr濃度が少ない範囲でも磁気クラスターサイズが小さい点が異なる。例えば、 $B=3$ 原子%の場合に、Cr=2原子%で磁気クラスターサイズは42nmと、 $B=0$ 原子%の場合の半分以下である。このように、比較的低いCr濃度でも磁気クラスターサイズの低減効果をもたらすのは、Bが核形成サイ

トになつ、シリンドリカル成長の起点になる相不、匹不は相関係数に付いていない。一部が結晶粒界へ偏析するためである。すなわち、磁気記録層の初期成長領域での偏析構造が改善され、磁気的な相互作用が低減したためである。B量をさらに増加させたB=7原子%の場合、B=0.5~5原子%の場合に比べ磁気クラスターサイズは大きく、49~62nmという値である。これは、前述した通り、核生成サイトとならずに窒化したBにより、初期成長領域の偏析構造が阻害されたためである。また、Cr濃度を増加させたときの磁気クラスターサイズの低減割合が非常に小さく、窒化されたBが存在する場合は、Crの偏析が起こりにくいことがわかる。

#### 【0028】

第3図での説明で述べたKu、及び第4図での説明で述べた磁気クラスターサイズの結果をまとめると、Bを添加し、かつ添加濃度が5原子%以下の場合、Cr濃度が12原子%以下の範囲で、 $Ku > 5.0 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ と高熱安定性で、かつ磁気クラスターサイズが約20nmと非常に小さくすることが可能となる。すなわち、高熱安定性と低ノイズ化の両立が実現できることがわかる。

引き続き、二層垂直媒体の電磁変換特性評価結果について述べる。線記録密度600kFCI(kilo Flux Change per Inch)でのSNRを評価したところ、SNRは磁気クラスターサイズと相関関係がみられ、磁気クラスターサイズが小さいほど、SNRが高かった。例えば、Cr濃度12原子%でB濃度が0、0.5、3、5、7原子%の場合のSNRは、それぞれ3.9、8.1、8.4、8.2、4.1dBであった。5原子%以下でBを添加した場合は、Bを添加しない場合に比べ、SNRは4.0dB以上、すなわち倍以上の増加がみられた。さらに、線記録密度100kFCIで書き込んだ信号の経時変化を評価した。その結果、Kuが大きい、或いは磁気クラスターサイズが大きいほど、信号劣化の割合が小さい傾向にあり、中でも $Ku > 5.0 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ であるものの信号劣化は-0.01%/decade以下であり、信号劣化は極めて小さかった。例えば、先にSNRの説明でも例に挙げたCr濃度12原子%でB濃度が0、0.5、3、5、7原子%の場合の信号劣化は、それぞれ、-0.12、-0.002、-0.005、-0.004、-4.71%/decadeであった。先のSNRの結果と併せて考えると、5原子%以下のB添加の場合に、熱安定性に優れ、かつ高SNRにも優れたものとなっていることがわかる。これらは、前述したのKu及び磁気クラスターサイズの結果を反映したものになっていた。

#### 【0029】

実施例1、2では、SiN濃度を7モル%一定とした例について説明したが、4~12モル%の範囲でも、同様なB添加の効果が得られた。すなわち、非磁性粒界成分の濃度が適度であり、強磁性を有する結晶粒を非磁性の結晶粒界が取り巻く偏析構造を形成する範囲であれば、B添加の効果を発揮することが可能である。また、Pt量が変わっても、前述の傾向は変わらず、B添加の効果がみられた。

また、実施例1、2において非磁性粒界成分はSiの窒化物の場合について説明したが、これをSiO<sub>2</sub>などの酸化物、或いはCr、Al、Ti、Ta、Hf、Zr、Y、Ceの酸化物或いは窒化物とした場合でも全く同様の効果を発揮することも確認している。

(酸化物、窒化物の作用、効果)

次に、実施例3、4の磁気記録媒体評価結果について述べる。実施例3の単層垂直媒体に関しては、振動試料型磁力計(VSM)を用いて得られたヒステリシスループより、保磁力Hcを求めた。実施例4の二層垂直媒体に関しては、単磁極/GMRヘッドを用いてスピンスランドテスターにて電磁変換特性を評価し、線記録密度600kFCIでのSNRを求めた。第5図に、HcのSiN濃度依存性を示す。2~4モル%で急激にHcは向上し、その後8モル%前後で極大値を取り、12~14モル%で急激に低下する。SiN濃度が低過ぎる場合は、偏析構造が形成されず、Hcが低い。一方、SiN濃度が高すぎる場合は、結晶粒径が約4nm以下にまで微細化し、常磁性化した粒子の割合が増加し、熱揺らぎの影響によりHcが小さくなっている。本実施例においては、 $Hc > 5000 \text{ Oe}$ の4~12モル%で良好な偏析構造を形成していることがわかる。電磁変換特性評価が

つ付たS i NのS i N濃度に対する変化は、期望した以上の範囲から外れていた。S i N濃度が低い時にS N Rが小さいのは、偏析構造の形成が不十分で磁気クラスターサイズが大きく、ノイズが大きいためであった。一方、S i Nが大きいときにS N Rが劣化するのは、熱揺らぎによる信号出力低下の影響が大きいためであった。このように、偏析構造を形成するには、まず非磁性粒界成分の濃度を最適化する必要があることがわかる。

#### 【0030】

実施例3, 4では、窒化物がS i Nの場合を示したが、(100-d)モル%(C o<sub>1</sub>00-a-b-c P t<sub>a</sub>C r<sub>b</sub>B<sub>c</sub>)-dモル%M(ここでMはC r、A l、T i、S i、T a、H f、Z r、Y、C eのうちの少なくとも一つの元素の酸化物または窒化物)において0<a≤40、2≤b≤12、0.5≤c≤5である範囲においては、4≤d≤12でH c及びS N Rは極大値を取ることを確認している。

なお、実施例1ないし4において、下地層はI rとしたが、R u、R h、O s、P t或いはこれらの元素から構成される合金材料においては、I r下地層の場合と全く同様な結果を得た。これ以外の、結晶構造がh c p或いはf c cで磁気記録層の配向制御にふさわしいと考えられたT i或いはN iを下地層に用いて同様な実験を行ったが、B添加の効果はみられず、B添加量を大きくするに従って、単調にK uが低下するという結果であった。このように、磁気記録層に含まれるBが核形成サイトとなりうるには、下地層材料をR u、R h、O s、I r、P t或いはこれらの元素から構成される合金材料とする必要がある。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0031】

【図1】本発明に係る二層垂直磁気記録媒体の断面模式図。

【図2】本発明に係る単層垂直磁気記録媒体の断面模式図。

【図3】BおよびC r濃度の変化による、垂直磁気異方性定数K uの変化を説明するための図。

【図4】BおよびC r濃度の変化による、磁気クラスターサイズの変化を説明するための図。

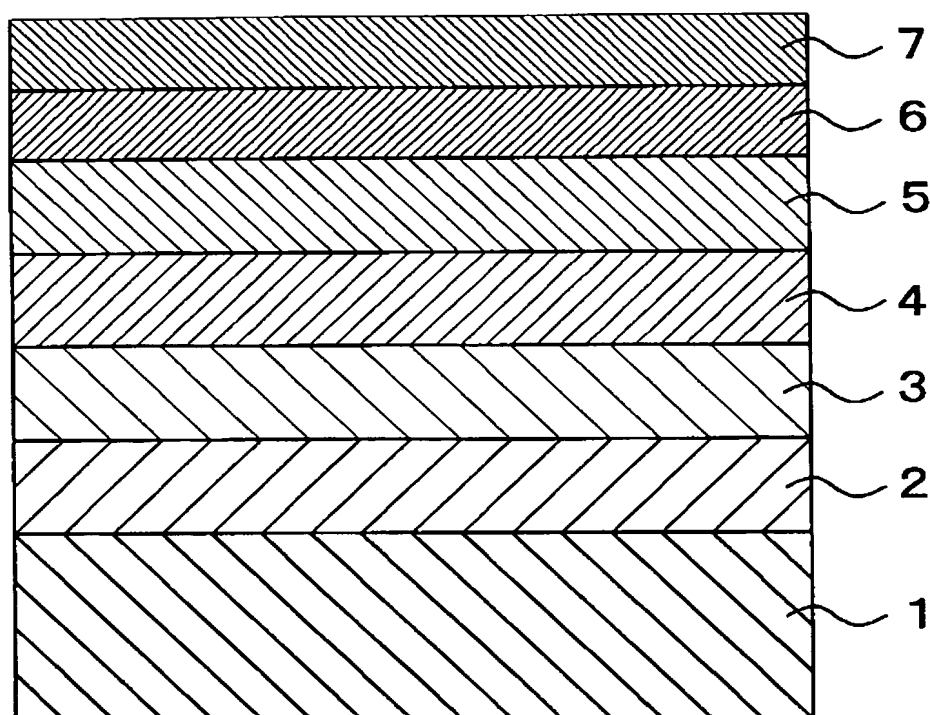
【図5】S i N濃度の変化による、保磁力H cの変化を説明するための図。

#### 【符号の説明】

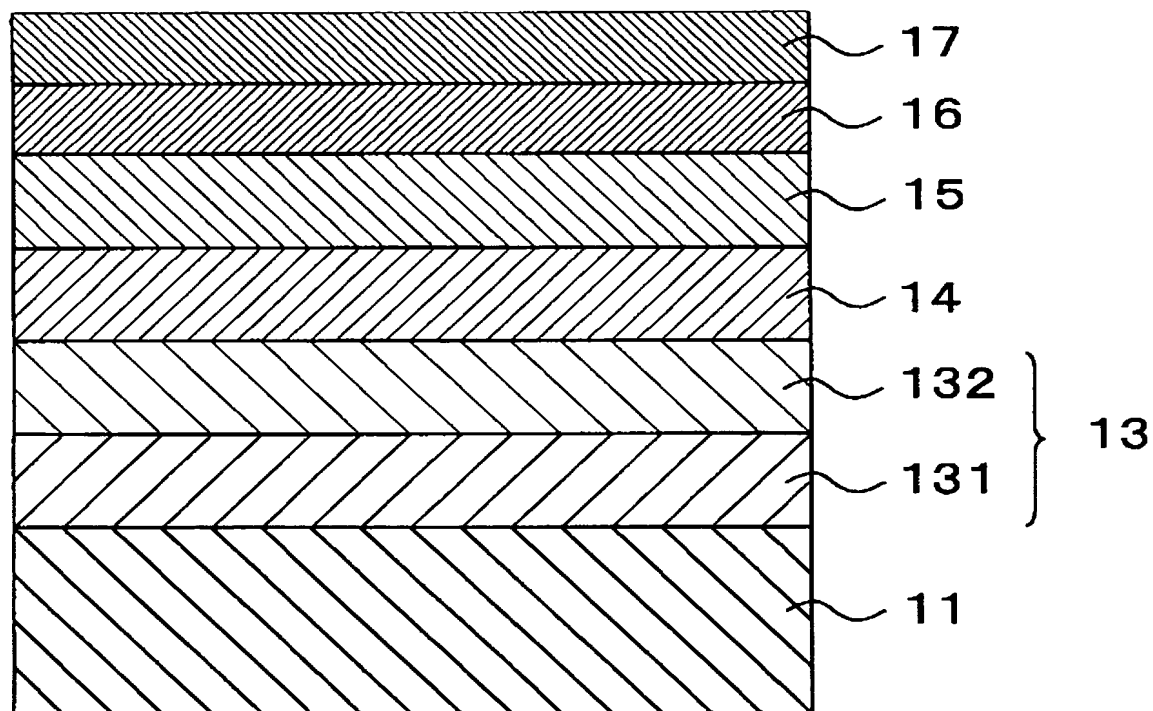
#### 【0032】

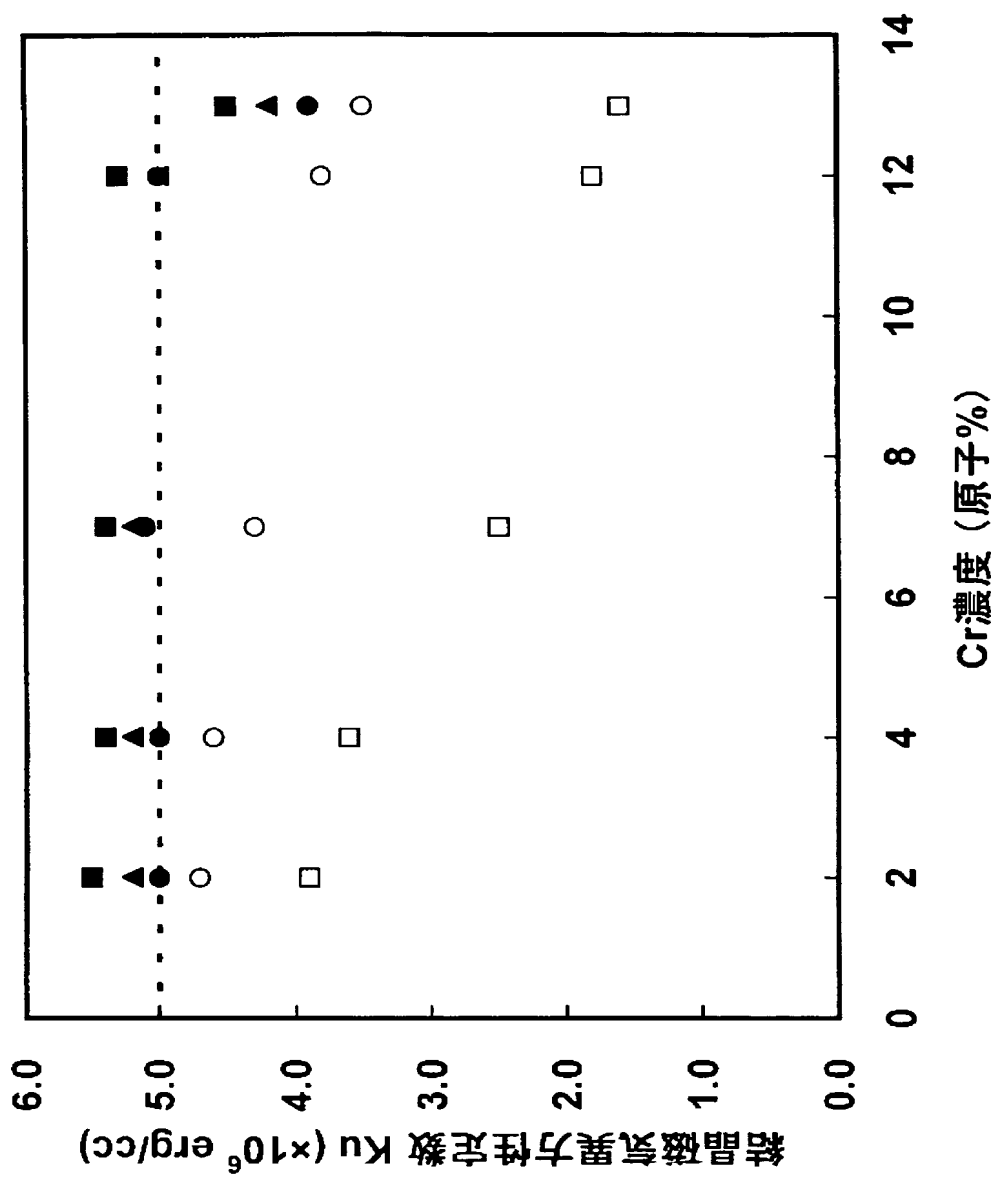
- 1、11 非磁性基体
- 2 軟磁性裏打ち層
- 3、13 シード層
- 4、14 下地層
- 5、15 磁気記録層
- 6、16 保護層
- 7、17 潤滑剤層
- 131 第1のシード層
- 132 第2のシード層

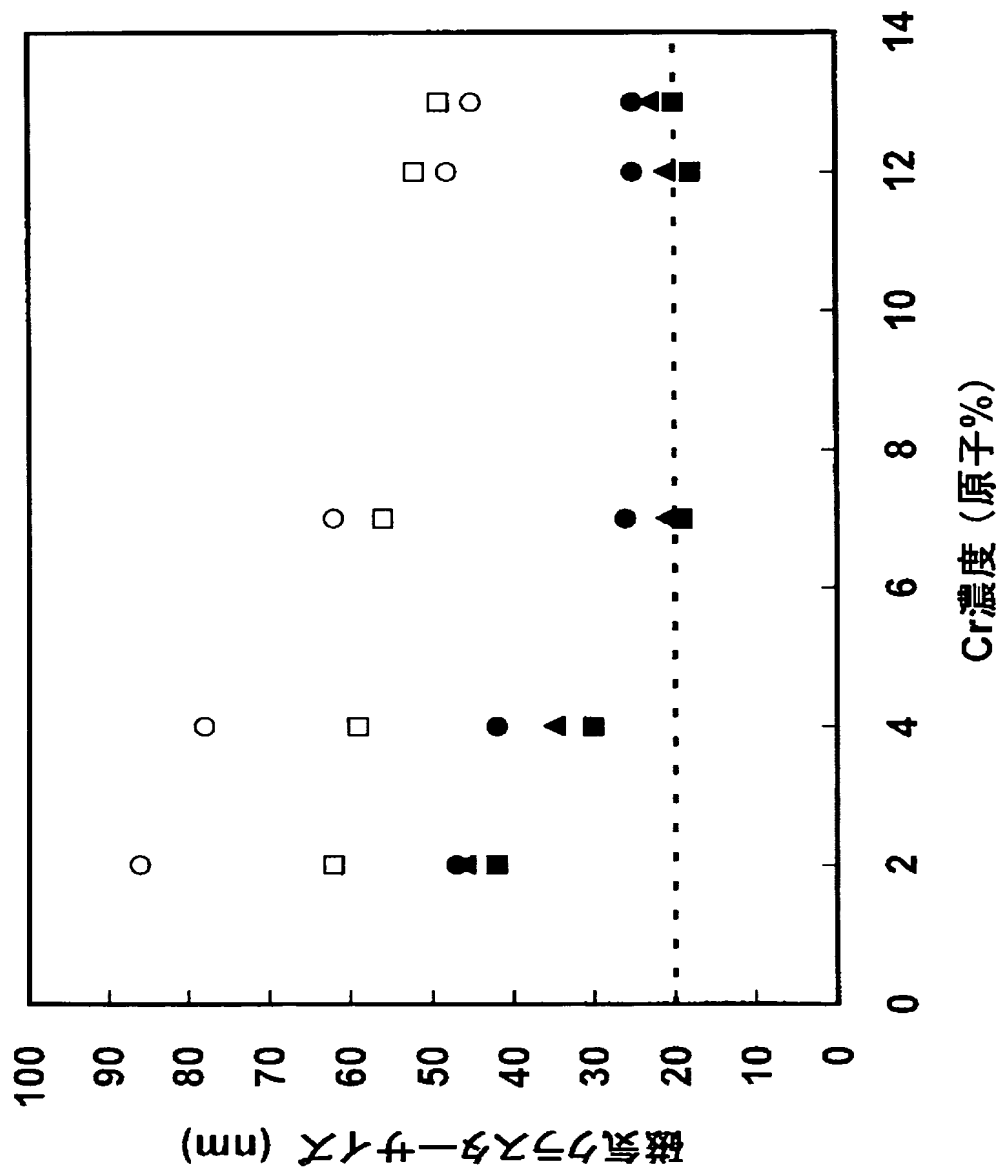
【圖 1】

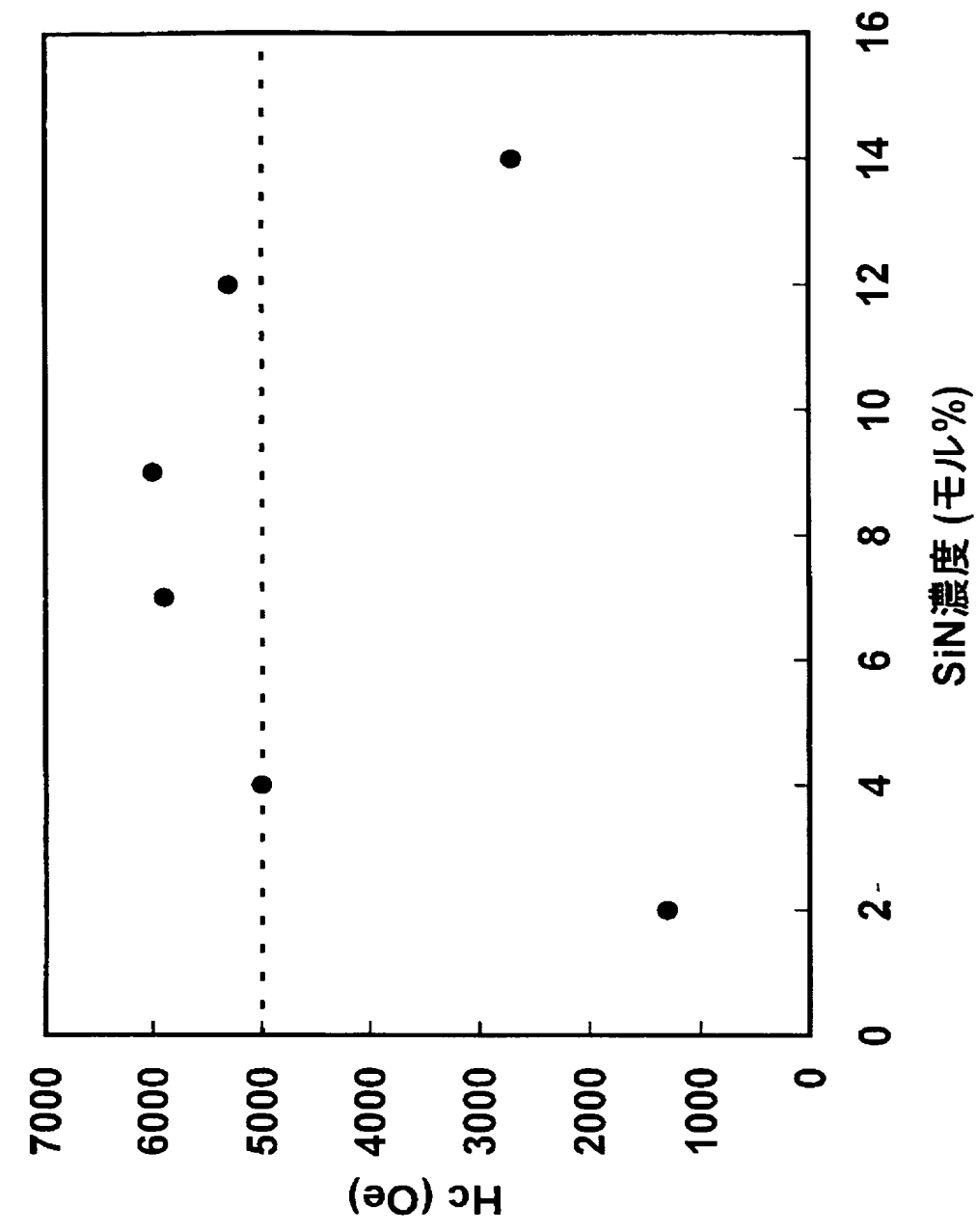


【圖 2】









【図 5】



【要約】

【課題】 低ノイズと高い熱安定性を両立した垂直磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性基体 1 上に少なくとも下地層 4、磁気記録層 5、保護層 6 及び潤滑剤層 7 を順次積層した垂直磁気記録媒体において、下地層を、Ru、Rh、Os、Ir または Pt のうちから選ばれた少なくとも一つの元素から構成し、磁気記録層を、グラニューラー構造とし、その組成比を  $(Co_{100-a-b-c}Pt_aCr_bB_c)_{100-d}M_d$  とする。ここで M は Cr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、Y、Ce のうちの少なくとも一つの元素の酸化物または窒化物であり、 $0 < a \leq 40$ 、 $2 \leq b \leq 12$ 、 $0.5 \leq c \leq 5$ 、 $4 \leq d \leq 12$  とする。非磁性基体と下地層の間に、軟磁性裏打ち層 2、シード層 3 を形成してもよい。

【選択図】 図 1

【官 庁 名】 山 崎 八 石 我 交 天 出  
【整理番号】 03P01381  
【提出日】 平成17年 3月 3日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2004- 72598  
【承継人】  
    【識別番号】 503361248  
    【氏名又は名称】 富士電機デバイステクノロジー株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100088339  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 篠部 正治  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 247775  
    【納付金額】 4,200円  
【提出物件の目録】  
    【包括委任状番号】 0315472  
    【物件名】 権利の承継を証明する書面 1  
    【提出物件の特記事項】 特願2004-197775の出願人名義変更届に添付した譲渡証書を援用します

0 0 0 0 0 5 2 3 4

20031002

名称変更

5 9 1 2 1 4 0 2 2

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機ホールディングス株式会社

5 0 3 3 6 1 2 4 8

20031002

新規登録

東京都品川区大崎一丁目11番2号

富士電機デバイステクノロジー株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**